

# Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP2005/015346

International filing date: 24 August 2005 (24.08.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP  
Number: 2005-163152  
Filing date: 02 June 2005 (02.06.2005)

Date of receipt at the International Bureau: 06 October 2005 (06.10.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland  
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application: 2 0 0 5 年 6 月 2 日

出 願 番 号  
Application Number: 特 願 2 0 0 5 - 1 6 3 1 5 2

パリ条約による外国への出願  
に用いる優先権の主張の基礎  
となる出願の国コードと出願  
番号  
J P 2 0 0 5 - 1 6 3 1 5 2  
The country code and number  
of your priority application,  
to be used for filing abroad  
under the Paris Convention, is

出 願 人  
Applicant(s): 株式会社 S U M C O

2 0 0 5 年 9 月 2 1 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

中 嶋



【書類名】	特許願
【整理番号】	J25271B1
【提出日】	平成17年 6月 2日
【あて先】	特許庁長官 殿
【国際特許分類】	C30B 15/00
【発明者】	
【住所又は居所】	東京都港区芝浦一丁目2番1号 三菱住友シリコン株式会社内
【氏名】	宝来 正隆
【発明者】	
【住所又は居所】	東京都港区芝浦一丁目2番1号 三菱住友シリコン株式会社内
【氏名】	杉村 渉
【発明者】	
【住所又は居所】	東京都港区芝浦一丁目2番1号 三菱住友シリコン株式会社内
【氏名】	小野 敏昭
【特許出願人】	
【識別番号】	302006854
【氏名又は名称】	三菱住友シリコン株式会社
【代理人】	
【識別番号】	100064908
【弁理士】	
【氏名又は名称】	志賀 正武
【選任した代理人】	
【識別番号】	100108578
【弁理士】	
【氏名又は名称】	高橋 詔男
【選任した代理人】	
【識別番号】	100101465
【弁理士】	
【氏名又は名称】	青山 正和
【選任した代理人】	
【識別番号】	100108453
【弁理士】	
【氏名又は名称】	村山 靖彦
【先の出願に基づく優先権主張】	
【出願番号】	特願2004-246017
【出願日】	平成16年 8月25日
【手数料の表示】	
【予納台帳番号】	008707
【納付金額】	16,000円
【提出物件の目録】	
【物件名】	特許請求の範囲 1
【物件名】	明細書 1
【物件名】	図面 1
【物件名】	要約書 1
【包括委任状番号】	0203673

【書類名】 特許請求の範囲

【請求項 1】

水素を含む不活性雰囲気中で C Z 法により育成されたシリコン単結晶のウェーハであって、

ウェーハ厚さ方向全域で結晶径方向の全域に C O P および転位クラスタを含まない完全 G r o w n - i n 欠陥フリーウェーハとされ、かつ、ウェーハ全域が格子間シリコン優勢領域からなることを特徴とするシリコンウェーハ。

【請求項 2】

前記ウェーハの面内方向における酸素析出物の密度とサイズおよび D Z 幅の分布が均一とされてなることを特徴とする請求項 1 記載のシリコンウェーハ。

【請求項 3】

C Z 法により格子間シリコン優勢領域からなる G r o w n - i n 欠陥フリーシリコン単結晶を育成する方法であって、

水素を含む不活性雰囲気中でシリコン単結晶を引き上げることにより、

結晶径方向全域に C O P および転位クラスタを含まず、かつ、格子間シリコン優勢領域の単結晶を引き上げ可能な P I 領域引き上げ速度の範囲を拡大して、

この拡大された P I 領域引き上げ速度範囲の引き上げ速度で引き上げることにより、単結晶直胴部を格子間シリコン優勢領域とすることを特徴とするシリコン単結晶育成方法。

【請求項 4】

前記 P I 領域引き上げ速度の範囲を、水素を含まない不活性雰囲気中に比べて、水素を含む不活性雰囲気中で 4 倍以上に拡げることを特徴とする請求項 3 記載のシリコン単結晶育成方法。

【請求項 5】

前記不活性雰囲気中における水素濃度が、炉内圧力 4 . 0 ~ 9 . 3 3 k P a ( 3 0 ~ 7 0 t o r r ) に対して 3 % 以上 1 0 % 以下の範囲に設定されてなることを特徴とする請求項 3 記載のシリコン単結晶育成方法。

【請求項 6】

請求項 3 から 5 のいずれか記載の育成方法における P I 領域引き上げ速度範囲とされた引き上げ速度により、複数の単結晶を引き上げることを特徴とするシリコン単結晶育成方法。

【請求項 7】

請求項 3 から 6 のいずれか記載のシリコン単結晶育成方法によって育成された単結晶からウェーハをスライスすることを特徴とするシリコンウェーハの製造方法。

【請求項 8】

アニール処理を施すことを特徴とする請求項 7 記載のシリコンウェーハの製造方法。

【書類名】 明細書

【発明の名称】 シリコンウェーハ及びその製造方法、並びにシリコン単結晶育成方法

【技術分野】

【0001】

本発明は、半導体デバイスの素材であるシリコンウェーハ及びその製造方法、並びにシリコンウェーハの素材であるシリコン単結晶の育成方法に関し、特に欠陥のないいわゆる G r o w n - i n 欠陥フリーウェーハの製造に用いて好適な技術に関する。

【背景技術】

【0002】

シリコンウェーハの素材であるシリコン単結晶の製造方法として代表的なものは、C Z 法と呼ばれる回転引上げ法である。C Z 法によるシリコン単結晶の製造では、周知のとおり、石英ルツボ内に形成したシリコン融液に種結晶を浸漬し、ルツボ及び種結晶を回転させながら種結晶を引上げるにより、種結晶の下方にシリコン単結晶を育成する。

【0003】

こうして製造されるシリコン単結晶には、デバイス形成工程で問題となる様々の種類の G r o w n - i n 欠陥が生じることが知られている。代表的な G r o w n - i n 欠陥は、格子間シリコン優勢領域に発生する転位クラスタ及び空孔優勢領域に発生する C O P またはボイドの二つであり、両領域の間はリング O S F 発生領域となる。さらに空孔型及び格子間シリコン型の G r o w n - i n 欠陥フリー領域がある。結晶径方向における典型的な欠陥分布を図 1 により説明すると、以下の如くである。

【0004】

結晶径方向の中間位置にリング（状）O S F 発生領域がリング状に存在している。リング O S F 発生領域の内側は無欠陥領域を介して C O P またはボイド発生領域になっている。一方、リング O S F 発生領域の外側は酸素析出促進領域、および酸素析出抑制領域（P i 領域）を介して転位クラスタ発生領域になっている。酸素析出促進領域は、空孔型の G r o w n - i n 欠陥フリー領域（P V 領域）であり、酸素析出抑制領域は格子間シリコン型の G r o w n - i n 欠陥フリー領域（P I 領域）である。

【0005】

このような欠陥分布は、次の二つの因子によって制御されることが知られている。一つは結晶引上げ速度であり、今一つは凝固直後の結晶内温度分布である。結晶引上げ速度の影響を図 2 により説明すると、以下の如くである。

【0006】

図 2 は、引上げ速度を徐々に低下させながら成長させた単結晶の縦断面における欠陥分布を示している。引上げ速度が速い段階では、リング O S F 発生領域は結晶外周部に位置する。したがって、高速引上げ条件で育成した単結晶から採取されたウェーハは、結晶径方向のほぼ全域に C O P を発生する。引上げ速度の低下に伴ってリング O S F 発生領域は結晶中心部へ徐々に移動し、最終的には結晶中心部で消滅する。したがって、低速引上げ条件で育成した単結晶から採取されたウェーハは、結晶径方向のほぼ全域に転位クラスタを発生する。ちなみに、図 1 の結晶横断面は、図 2 中の A 位置での断面図に相当している。

【0007】

転位クラスタも C O P も共にデバイス特性を悪化させる有害な G r o w n - i n 欠陥であるが、有害度は C O P の方が小さく、生産性に対する要求もあって、従来はもっぱら図 2 中に D 位置以上で示されるような O S F 発生領域を結晶外周部に位置させるか結晶外へ排除する高速引上げ条件での育成が行われていた。

【0008】

しかしながら、近年における集積回路の著しい微細化に伴い、C O P の有害性さえもが指摘され始め、転位クラスタと共に C O P の発生を防止する必要性が生じてきた。この要求に応える技術の一つが、特許文献 1 及び特許文献 2 に記載されているような点欠陥分布制御による欠陥フリー結晶の育成である。

【特許文献1】特開2001-220289号公報

【特許文献2】特開2002-187794号公報

【特許文献3】特開2000-281491号公報

【特許文献4】特開2001-335396号公報

【0009】

特許文献1及び特許文献2に記載されている育成結晶におけるGrown-in欠陥フリー化は、前述した凝固直後の結晶内温度分布によって欠陥分布が制御される現象を利用したものである。

【0010】

即ち、通常のCZ引上げでは、凝固直後の結晶は外周面から放熱される。このため、凝固直後の結晶内の軸方向温度勾配は、中心部での温度勾配 $G_c$ より外周部での温度勾配 $G_e$ が大となる傾向を示す。その結果、引上げ速度を徐々に低下させながら成長させた単結晶の縦断面における欠陥分布、特にリングOSF発生領域は、下方に凸で且つ先が尖ったV字形状になる。その結果、リングOSF発生領域が結晶中心部に消滅する臨界速度近傍の引上げ条件を採用しても、Grown-in欠陥フリーの領域は結晶中心部に限定的に生じるだけであり、結晶径方向の全域を欠陥フリー化することはできない。

【0011】

ちなみに、転位クラスタ及びCOPは、リングOSF発生領域内側の無欠陥領域に発生しないのは勿論のこと、リングOSF発生領域自体、更にはその外側の酸素析出促進領域及び酸素析出抑制領域にも生じない。即ち、これら4つの領域がGrown-in欠陥フリー領域である。

【0012】

これに対し、結晶引上げ炉におけるホットゾーン構造の工夫により、凝固直後の結晶を外側から積極的に保温するようにすると、中心部での温度勾配 $G_c$ を外周部での温度勾配 $G_e$ と同一かこれより大きくすることが可能となる。そうすると、引上げ速度を徐々に低下させながら成長させた単結晶の縦断面におけるリング（状）OSF発生領域の形状は、図3に示すように、下方に凸の傾向のままで先がフラット化してU字形状になる。そしてこの状態で、リングOSF発生領域が結晶中心部に消滅する臨界速度近傍の引上げ条件を採用することにより、結晶径方向の全域を欠陥フリー化することが可能になる。ちなみに図3では、この引上げ速度条件はB-Cの範囲内となる。

【0013】

なお、育成結晶における欠陥フリー化の他の技術としては、例えば特許文献3及び特許文献4に示されるような結晶引き上げ時の水素ドーブがある。これは引上げ炉内に導入する不活性ガス中に微量の水素ガスを混入するものであり、シリコン融液への窒素ドーブと同様に空孔欠陥の形成を抑制できる。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0014】

特許文献1及び特許文献2に記載されているような欠陥分布制御によるGrown-in欠陥フリー結晶の育成技術では、引上げ条件としてOSF発生領域が結晶中心部に消滅する臨界速度近傍の低速引上げ条件を選択する必要がある。このため、生産性の低下が避けられない。

【0015】

加えて、Grown-in欠陥フリー化のための引上げ速度範囲（マージン：図3中のB-Cの範囲）が狭く、Grown-in欠陥フリー結晶の安定な育成が難しい。その結果、Grown-in欠陥フリー結晶を結晶全長に渡って得ることが困難であり、Grown-in欠陥フリー結晶の製造歩留まりが低くなる。このために、Grown-in欠陥フリー結晶の製造コストの削減が困難となる問題があった。特に、結晶直径が200mm、300mmと大きくなるに従って、 $G_e \leq G_c$ の関係を満足することが困難となり、欠陥フリー化のための引き上げ速度範囲B-Cはさらに狭くなる傾向があり、これをブレ

ークスルーする技術が望まれていた。

#### 【0016】

さらに、Grown-in欠陥フリー単結晶のための引上げ速度範囲のうち、従来のGrown-in欠陥フリー結晶を製造するための速度範囲（マージン：図3中のE-Cの範囲）が狭いため、引き上げた従来のGrown-in欠陥フリー結晶において、空孔型のGrown-in欠陥フリー領域（PV領域）である酸素析出促進領域と、格子間シリコン型のGrown-in欠陥フリー領域（PI領域）である酸素析出抑制領域（および、 $1.2 \times 10^{17} \text{ atoms/cm}^3$ 以下の低酸素結晶の場合にはリングOSF領域）とが混在してしまい、ウェーハ面内における酸素析出物の密度およびサイズ、およびDZ幅等の酸素析出特性が均一でなくなる可能性があるという問題があった。

つまり、PV領域とPI領域とが、ウェーハ内に混在することで、デバイスプロセスでの酸素析出物の分布が不均一になり、ゲッタリング能が強い部分と弱い部分が混在することになる。また、デバイスの表層近傍の活性領域は、COPや転位クラスタだけでなく、酸素析出物やその2次欠陥であるOSFやパンチアウト転位などがフリーである必要があるが、このような欠陥が存在しない領域の幅、すなわちDZ幅がウェーハ面内で不均一となる。これらのIG能とDZ幅の不均一分布によって、デバイス特性がばらつき、歩留まりの低下を招く。このような不均一性を回避するためには、PV領域、または、PI領域のみからなるGrown-in欠陥フリー結晶が製造できれば良い。しかし、仮に、PV領域のみからなるGrown-in欠陥フリー結晶が製造できたとしても、非常に酸素析出しやすいために、デバイス活性領域で、酸素析出物およびその2次欠陥を発生させないようにする必要があり、このために、許容される酸素濃度の範囲が低酸素領域（例えば、 $[O_i] \leq 1.2 \times 10^{17} \text{ atoms/cm}^3$ ）に制限され、高酸素領域が使えないという問題が生じていた。

このため、高酸素領域であってもデバイス活性領域で酸素析出物およびその2次欠陥を発生させないPI領域のみからなるGrown-in欠陥フリー結晶が生産性よく安定に育成できることが望まれていたが、従来、PI領域のみからなるGrown-in欠陥フリー結晶を得るための引上げ速度マージン幅は非常に狭く、PI領域のみからなるウェーハは製造できなかった。

#### 【0017】

本発明の目的は、Grown-in欠陥フリー結晶のうち、PI領域からなるGrown-in欠陥フリー結晶を生産性よく安定に育成できるシリコン単結晶の育成方法を提供することにある。本発明の別の目的は、そのようなシリコン単結晶育成方法により製造された高品質で低コストな鏡面研磨シリコンウェーハ及びその製造方法を提供することにある。

#### 【課題を解決するための手段】

#### 【0018】

欠陥分布制御によるGrown-in欠陥フリー結晶の育成技術で問題となる生産性・歩留まりの低さを改善することを目的として、本発明者らは水素ドープ技術に着目し、検討を行った結果、以下の二つの結論に到達した。

#### 【0019】

第1に、結晶中心部での温度勾配Gcを結晶外周部での温度勾配Geと同一かこれより大きくするように工夫されたホットゾーン構造を用いて、引上げ速度を徐々に低下させながら単結晶を成長させたときの結晶縦断面におけるOSF発生領域をU字形化する場合に、引上げ炉内に導入する不活性ガス中に微量の水素ガスを混入すると、その結晶縦断面における欠陥分布は、図4に示すように、欠陥フリー化のための引上げ速度範囲B'-C'が、水素ノンドープのときの図3中のB-Cに比べて結晶軸方向に拡大する。

#### 【0020】

第2に、この引上げ速度範囲の拡大は、OSFリング発生領域が結晶中心部に消滅する臨界速度Voが上がることで、転位クラスタが発生する臨界速度Vdが低下することにより実現される。つまり、欠陥フリー化のための引上げ速度範囲B'-C'は、水素ノンド

ープのときの図3中のB-Cに比べて高速側、即ち図3中の上方、および低速側、即ち図3中の下方へ拡大する。この現象を図5により説明すると、以下の如くである。

#### 【0021】

図5は引上げ速度とOSFリング径の関係に及ぼす欠陥分布の影響度を示している。図中、破線は結晶中心部での温度勾配 $G_c$ が結晶外周部での温度勾配 $G_e$ より小さい場合、即ち、引上げ速度を徐々に低下させながら成長させた単結晶の縦断面におけるOSF発生領域の形状が下に凸のV字形の場合である。この場合は、引上げ速度が低下するにつれてOSFリング径が徐々に縮小し、臨界速度 $V_o$ で0に収束する。

#### 【0022】

実線（細線）は、結晶中心部での温度勾配 $G_c$ を結晶外周部での温度勾配 $G_e$ と同一かこれより大きくした場合、即ち、引上げ速度を徐々に低下させながら成長させた単結晶の縦断面におけるOSF発生領域の形状をU字形状化した場合で、且つ水素ノンドープの場合である。この場合は、OSFリング径が縮小を開始する引上げ速度が低下し、その開始速度より急激に縮小が起こり、破線の場合とほぼ同じ臨界速度 $V_o$ で0に収束する。即ち、臨界速度 $V_o$ が一定のままでリング径の減少勾配が急になる。これにより、臨界速度 $V_o$ の近傍で、結晶径方向全域で転位クラスタ及びCOPが存在しない欠陥フリーの単結晶が育成されるが、臨界速度 $V_o$ が上がるわけではないので、低速引上げを強いられる。

#### 【0023】

これに対し、実線（太線）は、結晶中心部での温度勾配 $G_c$ を結晶外周部での温度勾配 $G_e$ と同一かこれより大きくした場合、即ち、引上げ速度を徐々に低下させながら成長させた単結晶の縦断面におけるOSF発生領域の形状をU字形状にした場合で、且つ水素ドープの場合である。この場合は、実線（細線）と比べて、リング径の減少勾配が急勾配のままで臨界速度が $V_o$ から $V_o'$ へ上がる。実線（細線）が高速側へ平行移動したのが実線（太線）である。

#### 【0024】

このように、Grown-inフリー欠陥結晶の育成に水素ドープを組み合わせることにより、リングOSF領域が結晶中心部で消滅する臨界速度が上がり、これにより、as grownで結晶径方向全域に転位クラスタ及びCOPが存在しないGrown-in欠陥フリーの単結晶が、従来より高速の引上げにより育成可能となる。さらに、水素ドープにより、転位クラスタの発生する下限の引き上げ速度 $V_d$ が $V_d'$ に低下することにより、欠陥フリー化のための引上げ速度範囲がB-CからB'-C'に広がる結果、無欠陥結晶が安定して育成可能となり、Grown-in欠陥フリー結晶の製造歩留まりが著しく向上する。

#### 【0025】

水素ドープを組み合わせることによりGrown-in欠陥フリー化のための引上げ速度範囲が拡大する理由、すなわちリングOSFの臨界速度 $V_o$ が増大し、転位クラスタが発生する臨界速度 $V_d$ が低下する理由は以下のように考えられる。

#### 【0026】

1300～1390℃の高温水素中でシリコンウェーハを熱処理し急冷した場合、空孔または格子間シリコンと水素が反応して空孔-水素または格子間シリコン-水素複合体が形成される（文献1：末澤正志 1999年6月3日 応用物理学会結晶工学分科会第1100回研究会テキスト P11）。従って、水素を含む不活性雰囲気中でCZ結晶を育成した場合、結晶冷却過程のCOP（約1100℃）または転位クラスタ（約1000℃）等のGrown-in欠陥が形成される温度よりも高温部において、シリコン結晶中で過剰に存在する空孔または格子間シリコンと水素が反応し、空孔-水素または格子間シリコン-水素などの複合体が形成されるために、空孔および格子間シリコンの濃度が低下することになる。このために、空孔や格子間シリコンの凝集は抑制され、COPおよび転位クラスタのない、またはサイズが小さいCZ結晶が育成できることになる。

#### 【0027】

しかし、水素を含む不活性雰囲気中で $V/G$ が充分大きい空孔優勢条件下でCZ結晶を

育成するとき、水素濃度が高くなると水素欠陥と呼ばれる大きさ数 $\mu\text{m}$ ～数 $10\mu\text{m}$ の巨大空洞（空孔の凝集体と考えられる）ができ（文献2：E. Iino、K. Takano、M. Kimura、H. Yamagishi：Material Science and Engineering B 36（1996）146—149及び文献3：T. H. Wang、T. F. Ciszak、and T. Schuyler：J. Cryst. Growth 109（1991）155—161）、また $V/G$ が充分小さい格子間シリコン優勢条件下では、格子間シリコン型の水素欠陥（格子間シリコンの凝集体と考えられる転位対）ができることが知られている（文献4：Y. Sugita：Jpn. J. Appl. Phys. 4（1965）p962）。

#### 【0028】

このため、引き上げ速度をリングOSF領域の発生する臨界速度以下に低下させなくても、水素を十分含む雰囲気中でCZ法で引き上げた場合、COPの生成を抑制できるが、巨大空洞が発生するために半導体用のウェーハとして使えないことになる。また、低速引き上げの場合にも、転位クラスタの生成は抑制されるが、転位対の発生によって半導体用のウェーハとして使えないことになる。

#### 【0029】

図6は、CZ結晶育成時の結晶中心部における $1100^\circ\text{C}$ 以上の温度での、空孔および格子間シリコンの濃度 $C_v$ および $C_i$ と引き上げ速度 $V$ と固液界面近傍での結晶側の温度勾配 $G$ との比 $V/G$ との関係であり、水素が結晶中に存在する場合のCOPおよび転位クラスタの生成抑制効果を示している。この図を用いて、COPおよび転位クラスタの生成が抑制される理由を説明する。ここで、 $V_o$ 、 $V_c$ 及び $V_d$ はそれぞれリングOSF領域、COP及び転位クラスタが結晶中心部または径方向の一部に生成し始める臨界速度であり、 $C_v - \text{OSF}$ 、 $C_v - \text{COP}$ 及び $C_i - \text{disl}$ は、それぞれOSFリング領域、COP及び転位クラスタが生成する臨界点欠陥濃度を示す。

#### 【0030】

Grown-in欠陥フリー結晶が育成できるように結晶径方向に $V/G$ が、 $G_c \geq G_e$ の関係を満たすように設計されたホットゾーンからなるCZ炉を用いて、結晶を育成する場合、引き上げ速度を $V_o$ より大きくした場合（図6の $\{H2\} = 0$ の場合）、空孔が優勢な点欠陥種であるCOPが通常発生する。しかしながら、水素を含む雰囲気中でCZ結晶を育成する場合（図6のH1、H2の場合）には、空孔と水素が複合体を形成するため、自由な空孔の濃度は低下する。この自由空孔の濃度の低下は結晶中の水素濃度に依存し、水素濃度が増大するほど空孔濃度の低下は大きくなる。このため、水素が存在する場合、OSFリングが生成するための引き上げ速度 $V_o$ は $V_o'$ 、 $V_o''$ のように高速側にシフトし、COPが生成するための引き上げ速度 $V_c$ も $V_c'$ 、 $V_c''$ のように高速側にシフトすることになる。

#### 【0031】

一方、引き上げ速度を $V_d$ よりも小さくした場合（図6の $\{H2\} = 0$ の場合）には、格子間シリコンが優勢な点欠陥種となり、格子間シリコンの濃度は $C_i > C_i - \text{disl}$ となり、格子間シリコンの2次欠陥として転位クラスタが通常発生する。しかし、水素を含む雰囲気中で育成する場合（図6の $\{H2\} = H1$ またはH2場合）には、格子間シリコンと水素が複合体を形成するために、自由な格子間シリコンの濃度が低下する。従って、転位クラスタを生成するための引き上げ速度 $V_d$ は、臨界濃度 $C_i - \text{disl}$ と一致するように、より低速側の $V_d'$ 又は $V_d''$ にシフトすることになる。

#### 【0032】

図6の $\{H2\} = H1$ 、H2のように水素濃度が相対的に低い場合、 $V/G$ が充分大きくなると、空孔濃度がCOPを生成するための臨界濃度 $C_v - \text{COP}$ よりも高くなるために、COPの生成は完全には抑制されないが、水素が存在しない場合よりも空孔濃度が低下するために、COPのサイズは小さくなる。

#### 【0033】

OSFリング発生の臨界速度 $V_o'$ または $V_o''$ 以下、および転位クラスタ発生の臨界速度 $V_d'$ または $V_d''$ 以上の引き上げ速度の範囲では、空孔および格子間シリコンの濃度は十分低いので、COPおよび転位クラスタは発生せず、さらに巨大空洞である空孔型

の水素欠陥、または転位対である格子間シリコン型の水素欠陥も発生することはない。また、水素をドーブしない場合よりも、G r o w n - i n 欠陥フリーとなる引き上げ速度の範囲（マージン）が顕著に拡大するので、無欠陥結晶をより安定に高歩留まりで育成することができる。

#### 【 0 0 3 4 】

またO S F リングが閉じる臨界V / G 条件よりもV / G が大きいが比較的近い場合には、リングO S F は結晶中心部で閉じずC O P がその内側領域に発生するが、そのサイズは水素ドーブによって空孔濃度が低下するために小さくなる。また、この場合にも、空孔濃度が十分に低いために巨大空洞を発生することはない。

#### 【 0 0 3 5 】

本発明はかかる知見を基礎にして完成されたものであり、そのシリコンウェーハは、水素を含む不活性雰囲気中でC Z 法により育成されたシリコン単結晶のウェーハであり、a s g r o w n 状態、即ち引き上げたままの熱処理を受けない状態で、ウェーハ厚さ方向全域で結晶径方向の全域にC O P を含まない完全G r o w n - i n 欠陥フリーウェーハに関するものである。

#### 【 0 0 3 6 】

本発明のシリコンウェーハは、水素を含む不活性雰囲気中でC Z 法により育成されたシリコン単結晶のウェーハであって、

ウェーハ厚さ方向全域で結晶径方向の全域にC O P および転位クラスタを含まない完全G r o w n - i n 欠陥フリーウェーハとされ、かつ、ウェーハ全域が格子間シリコン優勢領域（格子間シリコン型のG r o w n - i n 欠陥フリー領域）からなることにより上記課題を解決した。

本発明において、前記ウェーハが熱処理された場合に、前記ウェーハの面内方向における酸素析出物の密度とサイズおよびD Z 幅の分布が均一とされてなることがより好ましい。

#### 【 0 0 3 7 】

本発明のシリコン単結晶育成方法は、C Z 法により格子間シリコン優勢領域からなるG r o w n - i n 欠陥フリー単結晶を育成する方法であって、

水素を含む不活性雰囲気中でシリコン単結晶を引き上げることにより、

結晶径方向全域にC O P および転位クラスタを含まず、かつ、格子間シリコン優勢領域（格子間シリコン型のG r o w n - i n 欠陥フリー領域）の単結晶を引き上げ可能なP I 領域引き上げ速度の範囲を拡大して、

この拡大されたP I 領域引き上げ速度範囲の引き上げ速度で引き上げることにより、単結晶直胴部を格子間シリコン優勢領域（P I 領域）とすることにより上記課題を解決した。

#### 【 0 0 3 8 】

また、本発明において、前記P I 領域引き上げ速度の範囲を、水素を含まない不活性雰囲気中に比べて、水素を含む不活性雰囲気中で4倍以上に拡げる手段を採用することもできる。

また、前記不活性雰囲気中における水素濃度が炉内圧力4 . 0 ~ 9 . 3 3 k P a （3 0 ~ 7 0 torr）に対して3 % 以上1 0 % 以下の範囲に設定されてなることができる。

#### 【 0 0 3 9 】

炉内圧力は、1 0 torr以上、好ましくは3 0 torr ~ 2 0 0 torr、さらに、好ましくは、3 0 torr ~ 7 0 torrが望ましい。炉内圧力の下限は、水素の分圧が低くなると、融液および結晶中の水素濃度が低くなるため、これを防止するために上記の下限の圧力を規定した。炉内圧力の上限は、炉内の圧力が増大するとA r 等の不活性ガスの融液上でのガス流速が低下することにより、カーボンヒーターやカーボン部材から脱ガスした炭素や、融液から蒸発したS i O 等の反応物ガスが排気しにくくなることにより、結晶中の炭素濃度が高くなり、また、S i O が炉内の融液上部の1 1 0 0 ° C 程度またはより低温の部分に凝集することで、ダストを発生させ融液に落下することで結晶の有転位化を引き起こすため、こ

れらを防止するために上記の上限の圧力を規定した。

#### 【0040】

本発明においては、上記の育成方法におけるP I領域引き上げ速度範囲とされた引き上げ速度により、複数の単結晶を引き上げることが望ましい。

さらに、本発明のシリコンウェーハの製造方法は、上記のシリコン単結晶育成方法によって育成された単結晶からウェーハをスライスすることが可能である。

また、アニール処理を施すことがある。

#### 【0041】

水素を含む不活性雰囲気中で育成時のシリコン単結晶中の水素濃度は、雰囲気中の水素分圧によって制御できる。この水素分圧は水素濃度と炉内圧力により制御できる。水素の結晶への導入は、雰囲気中の水素がシリコン融液に溶解して定常（平衡）状態となり、さらに、結晶へは凝固時に濃度偏析によって液相と固相中の濃度が分配される。

#### 【0042】

融液中の水素濃度は、ヘンリーの法則から気相中の水素分圧に依存して決まり、

$P_{H2} = k C_{LH2}$ と、表される。ここで、 $P_{H2}$ は雰囲気中の水素分圧、 $C_{LH2}$ はシリコン融液中の水素濃度、 $k$ は両者の間の係数である。

一方、結晶中の濃度は融液中濃度と偏析の関係で決まり、

$C_{SH2} = k' C_{LH2} = (k' / k) P_{H2}$ と、表される。ここで、 $C_{SH2}$ は結晶中の水素濃度、 $k'$ は水素のシリコン融液－結晶間の偏析係数である。

#### 【0043】

以上から、凝固直後の結晶中水素濃度は雰囲気中の水素分圧を制御することで結晶の軸方向に一定に所望する濃度で制御できる。

#### 【0044】

本発明のシリコンウェーハは、PW（Polished Wafer、鏡面ウェーハ）に使用できる。

#### 【0045】

本発明のシリコンウェーハは、水素を含む不活性雰囲気中で育成されウェーハ全域が格子間シリコン優勢領域（P I領域）のみからなることにより、P V領域を含まないため、ウェーハにおける均一性を維持することが可能となる。

ここで、ウェーハの均一性とは、酸素濃度と熱処理時の温度と時間等をパラメータとして、それぞれ、酸素濃度は $10 \sim 20 \times 10^{17} \text{ atoms/cm}^3$ （O1d ASTM F121-1979）、より好ましくは、 $12 \sim 18 \times 10^{17} \text{ atoms/cm}^3$ 、熱処理温度： $450^\circ\text{C} \sim 1400^\circ\text{C}$ 、より好ましくは、 $1100^\circ\text{C} \sim 1250^\circ\text{C}$ 、時間：0秒以上の範囲になるように設定可能である。これにより、酸素析出物の密度とサイズおよびD Z幅がウェーハの面内で著しく均一になるという優れたウェーハとすることができる。

#### 【0046】

また、この際、単結晶中における酸素濃度[O i]を $10 \sim 20 \times 10^{17} \text{ atoms/cm}^3$ の高い範囲に設定して、RTA処理をおこなうことにより、D Z層形成における酸素外方拡散のための高温で長時間の熱処理を行うことなく、ゲッタリング能を十分に確保できる酸素析出物の密度、サイズ、および、デバイス活性領域が完全に無欠陥とできる十分なD Z幅が均一に確保できるという優れたウェーハとすることができる。

#### 【0047】

また、この際、単結晶中における酸素濃度[O i]を $10 \times 10^{17} \text{ atoms/cm}^3$ 以下の低い範囲に設定することで、デバイスでの熱処理を行ってもデバイス活性領域での酸素析出物の発生を抑えてこれを低減または消滅させることが可能となり、デバイスの特性が劣化しないという優れたウェーハとすることができる。

#### 【0048】

本発明のシリコン単結晶育成方法は、水素を含む不活性雰囲気中でシリコン単結晶を引き上げることにより、結晶径方向全域にCOPおよび転位クラスタを含まず、かつ、格子

間シリコン優勢領域（P I 領域）の単結晶を引き上げ可能なP I 領域引き上げ速度の範囲を拡大して引き上げて、単結晶直胴部を転移クラスタを含まない格子間シリコン優勢領域（P I 領域）とすることにより、従来、G r o w n - i n 欠陥フリー単結晶を引き上げる際には、非常に狭い範囲に設定しなくてはならなかったP I 領域引き上げ速度を広げて、極めて容易に、かつ従来よりもはやい引き上げ速度でG r o w n - i n 欠陥フリー単結晶を育成することが可能となる。

なお、ここで、P I 領域引き上げ速度範囲は水素雰囲気中と水素のない不活性雰囲気中とで比較する際に、上述した凝固直後の結晶内の軸方向温度勾配Gの値が一定で変化しない状態で比較するものとする。

#### 【0049】

具体的には、格子間シリコン型のG r o w n - i n 欠陥フリー領域（P I 領域）からなるG r o w n - i n 欠陥フリー単結晶を引き上げ可能なP I 領域引き上げ速度範囲を、水素雰囲気とすることによって、水素のない時に比べて4倍以上、さらには、図10に示すように、4.5倍のマージンに拡大して引き上げをおこなうことができる。

このとき、O S F リングの発生領域を小さくすることもできる。なお、P V 領域（空孔型のG r o w n - i n 欠陥フリー領域）の大きさは水素ドーブによって変化しない。

#### 【0050】

また、本発明においては、前記不活性雰囲気中における水素濃度を炉内圧10 Torr以上、または30～200 Torr、より好ましくは30～70 torrに対して3%以上10%以下の範囲に設定することで、上記の範囲に引き上げ速度を拡大してG r o w n - i n 欠陥フリーシリコン単結晶を引き上げることが可能となる。

#### 【0051】

本発明においては、上記の育成方法におけるP I 領域引き上げ速度範囲のように、G r o w n - i n 欠陥フリーシリコン単結晶を引き上げるのに必要なP I 領域引き上げ速度範囲を大きくすることができるため、複数の単結晶の引き上げ時に同一の引き上げ条件として引き上げることができ、引き上げ速度の設定をより容易におこなってG r o w n - i n 欠陥フリー単結晶を引き上げることが可能となる。すなわち、同一実機で複数回、または、同時に複数の実機でG r o w n - i n 欠陥フリー単結晶を引き上げる際に、従来よりも引き上げ条件設定を簡略化して設定をおこなってもG r o w n - i n 欠陥フリー単結晶の引き上げ可能な引き上げ速度範囲とすることができ、所望の品質を有する単結晶の引き上げをおこなうことができ、作業効率を向上して、シリコン単結晶、あるいはこのシリコン単結晶から製造するシリコンウェーハの製造コストを大幅に削減することが可能となる。

#### 【0052】

水素ガス添加量については、不足すると臨界速度を上げる効果が不十分となり、多くすると炉内に空気がリークしたときに、燃焼、更には爆ごうを生じる危険性が生じる。このため下限については0.1体積%以上が好ましく、3体積%以上が特に好ましい。0.1%以下では水素の効果がほとんどなく、また3%未満で0.1%以上では水素の効果はある程度あるが、十分ではない。上限については、使用する不活性ガスによる希釈限界できる水素濃度（約10体積%）以下が好ましく、特に8体積%以下が特に好ましい。この場合、仮に空気が炉内にリークして流入したとしても、燃焼することはなく、安全な操業が可能である。

#### 【0053】

また、本発明のシリコンウェーハ製造方法は、本発明のシリコン単結晶製造方法により製造された高品質で経済的な単結晶からシリコンウェーハをスライスして採取するものであり、シリコンウェーハの品質及び経済性を高い次元で両立させることができる。

#### 【0054】

なお、結晶中心部での温度勾配G<sub>c</sub>が外周部での温度勾配G<sub>e</sub>より小であり、引上げ速度を徐々に低下させながら成長させた単結晶の縦断面におけるリングO S F 発生領域が、下方に尖ったV字形状になる通常のホットゾーン構造を用いて、臨界速度近傍で引上げを行う場合に、水素ドーブを組み合わせると、以下のようになり、本発明が狙う効果を得る

ことは難しい。

#### 【0055】

$G_e > G_c$ の場合にも、水素の効果によって、リングOSF発生領域およびCOPが結晶中心部で発生し始める臨界速度 $V_o$ 、 $V_c$ は増大し、転位クラスタが結晶の一部に発生しはじめる臨界速度 $V_d$ は低下する。従って、 $G_e > G_c$ であっても両者が比較的近い場合には、COPや転位クラスタの無い完全Grown-in欠陥フリー結晶が得られる場合もあるが、引き上げ速度のマージンは、 $G_e \leq G_c$ を満たす場合に比較すると、安定してGrown-in欠陥フリーの結晶を製造できない。また、 $G_e > G_c$ で $G_e$ と $G_c$ の差が大きい場合には、たとえ水素を添加してもGrown-in欠陥フリーとなる速度マージンは得られない。

#### 【0056】

本発明のシリコンウェーハの製造方法においては、アニール処理を施すことがある。

ここで、アニール処理としては、例えばRTA(Rapid Thermal Annealing)とされることができ、 $1100^{\circ}\text{C}$ から $1350^{\circ}\text{C}$ で、0秒以上、ArまたはHe、または $\text{NH}_3$ を含むArまたはHe雰囲気中というようなレシピを用いておこなうことができ、この際、DZ層形成における酸素外方拡散のための高温で長時間の熱処理を行うことなく、ゲッタリング能を十分に確保できる酸素析出物の密度、サイズ、および、デバイス活性領域が完全に無欠陥とできる充分なDZ幅が均一に確保できるという特性を有するウェーハを得ることができる。

この際、従来のPVおよびPI、またはリングOSF領域が混在した従来のGrown-in欠陥フリーウェーハで、上記と同様のRTA処理を行うと、結晶育成時に空孔優勢なPV領域およびリングOSF領域では、酸素析出物の密度とサイズがPI領域と比較して大きくなり、また、DZ幅が狭くなる、更には、デバイスでの酸化処理によって、リングOSF領域でOSFが発生すると言った欠陥分布の不均一な発生の問題があったが、本発明によるPI領域のみのウェーハ面内で均一なGrown-in欠陥フリーウェーハでは、このような問題が解消される。

#### 【発明の効果】

#### 【0057】

本発明によれば、水素を含む不活性雰囲気中でシリコン単結晶を引き上げることにより、転移クラスタを含まない格子間シリコン優勢領域引き上げ速度の範囲を拡大して引き上げて、結晶径方向全域にCOPおよび転位クラスタを含まない格子間シリコン優勢領域の単結晶を引き上げ可能とすることにより、従来、いわゆるGrown-in欠陥フリー単結晶を引き上げる際には、非常に狭い範囲に設定しなくてはならなかった引き上げ速度を広げて、極めて容易に、かつ従来よりもはやい引き上げ速度でGrown-in欠陥フリー単結晶を育成することが可能となる。という効果を奏することができる。

#### 【発明を実施するための最良の形態】

#### 【0058】

以下、本発明に係るの一実施形態を、図面に基づいて説明する。

図7は、本実施形態におけるシリコン単結晶製造方法を実施するのに適したCZ炉の縦断面図である。

#### 【0059】

まず、CZ炉の構造について説明する。

CZ炉は、チャンバー内の中心部に配置された坩堝1と、坩堝1の外側に配置されたヒータ2とを備えている。坩堝1は、内側に原料融液3を収容する石英坩堝1aを外側の黒鉛坩堝1bで保持する二重構造であり、ベディスタルと呼ばれる支持軸により回転および昇降駆動される。坩堝1の上方には、円筒形状の熱遮蔽体7が設けられている。熱遮蔽体7は、黒鉛で外殻を作り、内部に黒鉛フェルトを充填した構造である。熱遮蔽体7の内面は、上端部から下端部にかけて内径が漸減するテーパ面になっている。熱遮蔽体7の上部外面は内面に対応するテーパ面であり、下部外面は、熱遮蔽体7の厚みを下方に向かって漸増させるようにほぼストレート面に形成されている。

#### 【0060】

このCZ炉は、例えば、目標直径が210mm、ボディ長が例えば1200mmの200mmの単結晶育成が可能なものとされる。そして、熱遮蔽体7により、結晶中心部での温度勾配Gcが結晶外周部での温度勾配Geと同一かこれより大きくなるホットゾーン構造が構成される。

その際の、熱遮蔽体7の仕様例を挙げると次のとおりである。るつぽに入る部分の外径は例えば470mm、最下端における最小内径Sは例えば270mm、半径方向の幅Wは例えば100mm、逆円錐台面である内面の垂直方向に対する傾きは例えば21°とする。また、るつぽ1の内径は例えば550mmであり、熱遮蔽体7の下端の融液面からの高さHは例えば60mmである。

#### 【0061】

上記断面構造の単結晶育成装置を用いて引き上げを行う場合、融点から1370℃までの軸方向温度勾配は、単結晶中心部（Gc）で3.0～3.2℃/mmであり、周辺部（Ge）では2.3～2.5℃/mmで、Gc/Geは約1.3となる。この状態は、引き上げ速度を変えてもほとんど変わらない。

#### 【0062】

次に、Grown-in欠陥フリー結晶を育成するための操業条件の設定方法について説明する。

#### 【0063】

まず水素濃度と無欠陥結晶が得られる引き上げ速度の許容範囲を把握するために、水素濃度をたとえば0、0.1、3、5、8、10体積%の混合比率とし、それぞれの条件で目標直径、例えば210mmの単結晶を育成する。

#### 【0064】

即ち、るつぽ内に高純度シリコンの多結晶を例えば130kg装入し、単結晶の電気抵抗率を所望の値、例えば10Ωcmになるようにp型（B, Al, Ga等）またはn型（P, As, Sb等）のドーパントを添加する。装置内をアルゴン雰囲気で、減圧の1.33～26.7kPa（10～200torr）とし、水素をアルゴンに対して10体積%以下の上記の所定混合比率となるように設定して炉内に流入させる。

#### 【0065】

次いでヒータ2により加熱してシリコンを熔融させ、融液3とする。次に、シードチャック5に取り付けた種結晶を融液3に浸漬し、るつぽ1および引き上げ軸4を回転させつつ結晶引き上げをおこなう。結晶方位は{100}、{111}または{110}のいずれかとし、結晶無転位化のためのシード絞りをおこなった後、ショルダー部を形成させ、肩変えして目標ボディ径とする。

#### 【0066】

ボディ長さが例えば300mmに達した時点で、引き上げ速度を臨界速度よりも充分大きな、例えば1.0mm/minに調整し、その後引き上げ長さに応じてほぼ直線的に引き上げ速度を低下させ、ボディ長さが例えば600mmに達したときに臨界速度よりも小さい例えば0.3mm/minとなるようにし、その後はこの引き上げ速度で例えば1200mmまでボディー部を育成し、通常条件でテイル絞りを行った後、結晶成長を終了する。

#### 【0067】

このようにして、異なる水素濃度で育成された単結晶を引き上げ軸に沿って縦割りし、引き上げ軸近傍を含む板状試片を作製し、Grown-in欠陥の分布を観察するために、Cuデコレーションを行う。まず、それぞれの試片を硫酸銅水溶液に浸漬した後自然乾燥し、窒素雰囲気中で900℃で、20分程度の熱処理を施す。その後、試片表層のCuシリサイド層を除去するために、HF/HNO3混合溶液中に浸漬し、表層数十ミクロンをエッチング除去した後、X線トポグラフ法によりOSFリングの位置や各欠陥領域の分布を調査する。また、このスライス片のCOPの密度を、例えばOPP法、転位クラスタの密度を例えばSeccoエッチング法にてそれぞれ調査する。

#### 【0068】

このよう  $G_e/G_c \geq 1$  を満たす単結晶引き上げ装置を用いて育成された結晶の欠陥分布は、図3に示すようにリング状OSFがU字の状態に発生し、水素濃度が大きくなると無欠陥となる部位が図4のB'-C'のように拡大し、無欠陥結晶となる引き上げ速度の範囲（マージン）の拡大が起こる。

つまり、図4のE'-C'で示すように、空孔型のGrown-in欠陥フリー領域（PV領域）である酸素析出促進領域と、格子間シリコン型のGrown-in欠陥フリー領域（PI領域）とからなるGrown-in欠陥フリー単結晶のうち、本実施形態では、図4のF'-C'で示すPI領域のみからなるGrown-in欠陥フリー単結晶を引き上げるための格子間シリコン優勢領域引き上げ速度範囲を拡大する。具体的には、図10に示すように水素なしの場合に比べて、4倍以上PI領域のマージンは拡大する。

上記のような引き上げ実験によって、COP領域、OSFリング領域、V型Grown-in欠陥フリー領域（PV領域）およびI型Grown-in欠陥フリー領域（PI領域）、転位クラスター領域等の各欠陥領域のV/Gと水素濃度との関係（図8）が得られる。

#### 【0069】

また、引き上げ速度を変化させる位置を、300mmから600mm、500mmから800mmおよび700mmから1000mmように異なる部位で数箇所実施することで、Grown-in欠陥フリー化のための引き上げ速度範囲（マージン）と結晶軸方向位置との関係（図9）が求められる。この図9から、Grown-in欠陥フリー単結晶を得るための操業条件の設定が可能となる。

#### 【0070】

次に、各種ウェーハの製造方法について説明する。

#### 【0071】

図9中の実線で示す速度範囲内で引き上げ速度を対応する結晶位置で設定することによって、トップからボトムまで一本まるまるGrown-in欠陥フリーの結晶の育成が可能となる。

#### 【0072】

そして、水素をドーピングすることによってGrown-in欠陥フリーとなる引き上げ速度の範囲（マージン）が図9に示すように、従来の水素ドーピングなしの点線の範囲から実線に示すように顕著に拡大することによって、Grown-in欠陥フリー結晶の製造歩留まりは飛躍的に増大する。

#### 【0073】

また、図9の実線で示された上限値以上で上限値の1.7倍程度以内の速度に引き上げ速度を設定した場合、Grown-in欠陥は完全にはフリーにならないが、サイズが $0.1\mu\text{m}$ 以下のCOPが含まれる結晶の育成が可能となる。このような結晶を用いると、水素またはアルゴン等の雰囲気中でのアニールによって、すくなくとも $1\mu\text{m}$ 以上の深さの表層近傍領域をGrown-in欠陥フリーとすることが可能となる。しかも、欠陥のサイズが $0.1\mu\text{m}$ 以下であるために、 $1110^\circ\text{C}/2\text{hr}$ 程度のアニールで表層から $1\mu\text{m}$ 程度の深さの領域で完全にCOPを消滅させることが可能となる。このようなウェーハはこのまま通常のPW（ポリッシュウェーハ、鏡面ウェーハ）としてデバイス製造に用いることができるし、SOI用の基板としても有用である。

#### 【0074】

本発明においてチョクラルスキー法によって水素をドーピングしたシリコン単結晶を育成する場合、融液に磁場が印加されているか否かは問われないものであり、いわゆる磁場を印加するMCZ法も含まれる。

#### 【0075】

CZ法により所望濃度の水素と酸素を含有する、シリコン単結晶棒が得られると、これを通常の加工方法にしたがい、IDソーまたはワイヤソー等の切断装置でスライスした後、面取り、ラッピング、エッチング、研磨等の工程を経てシリコン単結晶ウェーハに加工

する。尚、これらの工程の他にも洗浄等種々の工程があり、工程順の変更、省略等目的に応じ適宜工程は変更使用される。

#### 【0076】

本実施形態においては、水素を含む不活性雰囲気中でシリコン単結晶を引き上げることにより、結晶径方向全域にCOPおよび転位クラスタを含まず、かつ、格子間シリコン優勢領域（PI領域）の単結晶を引き上げ可能なPI領域引き上げ速度の範囲を4倍以上に拡大して引き上げて、単結晶直胴部をまるまる格子間シリコン優勢領域（PI領域）とすることにより、従来、いわゆるGrown-in欠陥フリー単結晶を引き上げる際には、非常に狭い範囲に設定しなくてはならなかったPI領域引き上げ速度を広げて、極めて容易に、かつ従来よりもはやい引き上げ速度でGrown-in欠陥フリー単結晶を育成することが可能となる。

#### 【0077】

（実施例）

本発明を検証するために6インチ結晶が育成できる16インチ石英坩堝を用いたシリコン単結晶引き上げ装置により、引き上げ速度をV字状に変化させた結晶引き上げを行い、Grown-in欠陥分布の評価をおこなった。

#### 【0078】

引き上げ速度を最大引き上げ速度の $0.7 \rightarrow 0.35 \rightarrow 0.7$ の比になるように変化させて、このとき、引き上げ時の水素濃度と炉内圧力をそれぞれ、（a）0%、4.0 kPa（30 torr）、（b）6%、4.0 kPa（30 torr）（c）6% 9.3 kPa（70 torr）として、それぞれを引き上げ、結晶軸方向に結晶を縦割りし、その断面で欠陥分布を観察した。

その結果を図11に示す。ここで、切断表面には、以下の処理を施したものである。

このようにして、異なる水素濃度で育成された単結晶を引き上げ軸に沿って縦割りし、引き上げ軸近傍を含む板状試片を作製し、Grown-in欠陥の分布を観察するために、Cuデコレーションを行った。まず、それぞれの試片を硫酸銅水溶液に浸漬した後自然乾燥し、窒素雰囲気中で900℃で、20分程度の熱処理を施す。その後、試片表層のCuシリサイド層を除去するために、HF/HNO<sub>3</sub> 混合溶液中に浸漬し、表層数十ミクロンをエッチング除去した後、X線トポグラフ法によりOSFリングの位置や各欠陥領域の分布を調査した。

#### 【0079】

また、このときの、図8に対応する各領域と引き上げ速度が水素ドーピングによって、どの程度変化したかの結果を図10および表1に示す。尚、表1の各欠陥領域における引き上げ速度マージンは、結晶中心部での結晶軸方向に見た各欠陥領域の幅を測定して算出した。

#### 【0080】

【表 1】

	炉内圧力	各領域の引上速度マージン (mm/min)		
		PI領域	PV領域	R-OSF領域
水素濃度				
—	30 torr	0.009	0.005	0.024
6%	30 torr	0.040	0.006	0.018
6%	70 torr	0.063	0.006	0.020
ハンドープ				
水素ドーブ				

## 【0081】

図10と表1に示す結果から、水素をドーブすることにより、PV領域およびリングOSF領域の引き上げ速度マージンは大きく変化しなかったが、PI領域の引き上げ速度マージンは、炉内圧が30torrの場合には水素をドーブしない場合に比べて約4.4倍に、また70torrの場合には約7倍に拡大している。このことから、水素分圧に依存してPI領域の幅が顕著に拡大する事が分かる。

## 【図面の簡単な説明】

## 【0082】

【図1】結晶径方向における欠陥分布図である。

【図2】引上げ速度を徐々に低下させながら成長させた単結晶の縦断面における欠陥分布図であり、結晶中心部での温度勾配Gcが結晶外周部での温度勾配Geより小の場合を示している。

【図3】引上げ速度を徐々に低下させながら成長させた単結晶の縦断面における欠陥分布図であり、結晶中心部での温度勾配Gcが結晶外周部での温度勾配Geと同一かこれより大きい場合を示している。

【図4】引上げ速度を徐々に低下させながら成長させた単結晶の縦断面における欠陥

分布図であり、結晶中心部での温度勾配  $G_c$  が結晶外周部での温度勾配  $G_e$  と同一かこれより大きい場合で、且つ水素ドーピングの場合を示している。

【図 5】 引き上げ速度と O S F リング径の関係に及ぼす欠陥分布の影響度を示す図表である。

【図 6】 点欠陥濃度および各種欠陥領域の発生条件に及ぼす  $V/G$  の影響を示す図表であって、水素ドーピングによる欠陥発生のための臨界  $V/G$  のシフトを示す。

【図 7】 本発明のシリコン単結晶製造方法を実施するのに適した C Z 引き上げ炉の縦断面図である。

【図 8】 各種欠陥の発生領域を  $V/G$  と水素濃度の関係により示す図表であって、水素ドーピングによる欠陥発生のための  $V/G$  領域の拡大を示す。

【図 9】 結晶位置と G r o w n - i n 欠陥フリー領域の得られる引き上げ速度範囲（マージン）との関係を示す図表である。

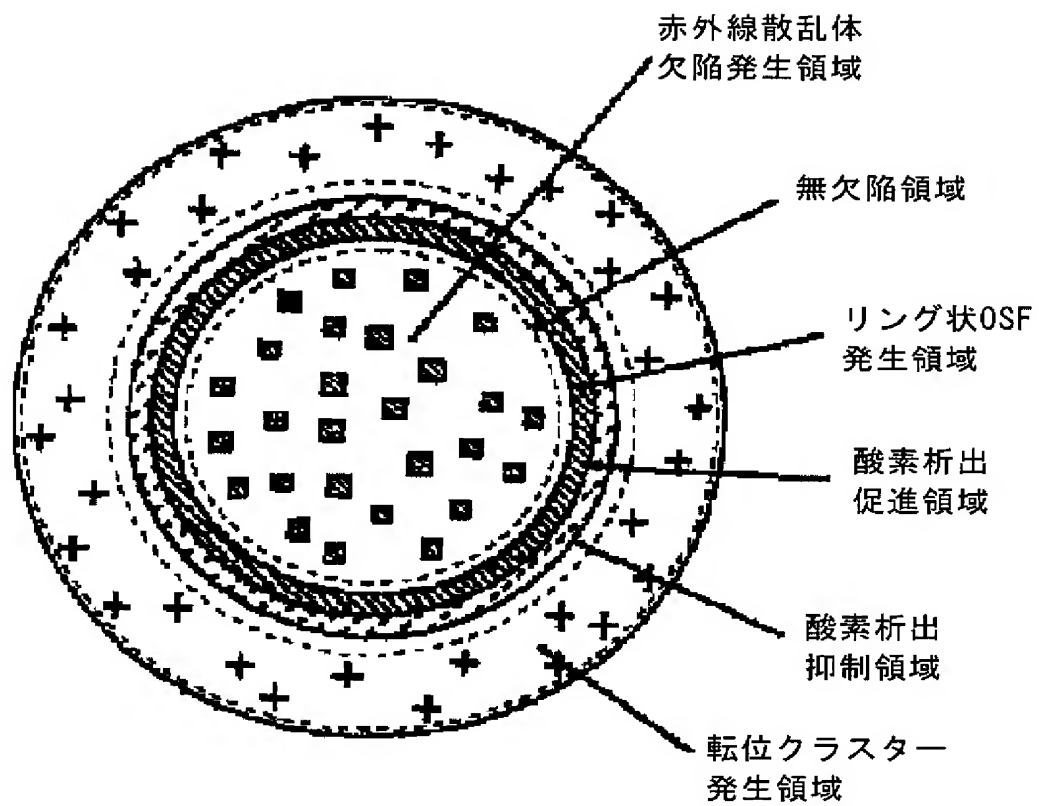
【図 10】 水素ドーピングによる引き上げ速度領域の変化を示す模式図である。

【図 11】 水素ドーピングによる各結晶領域の変化を検証するための V 字引き上げ評価の結晶断面写真である。

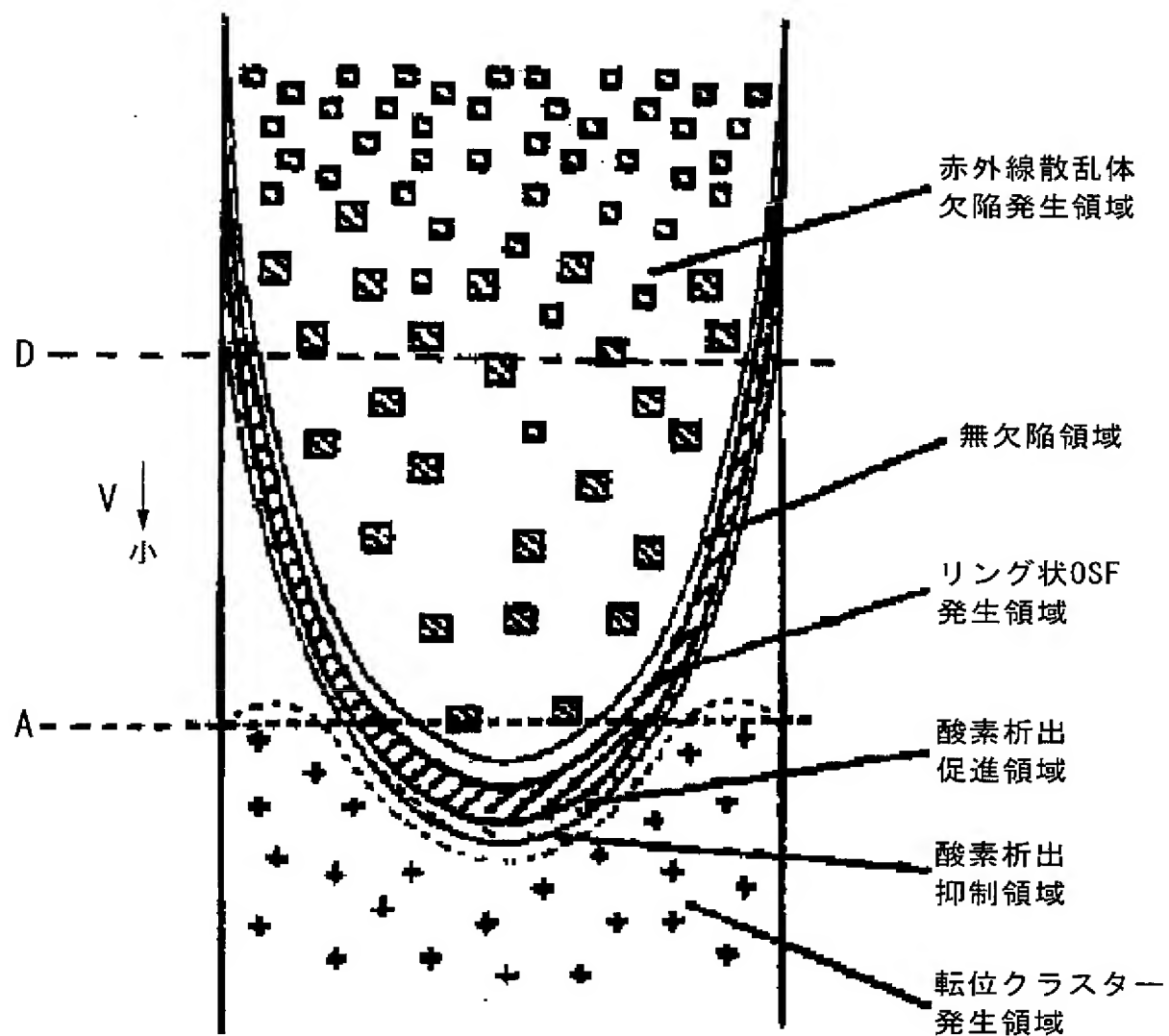
#### 【符号の説明】

【 0 0 8 3 】

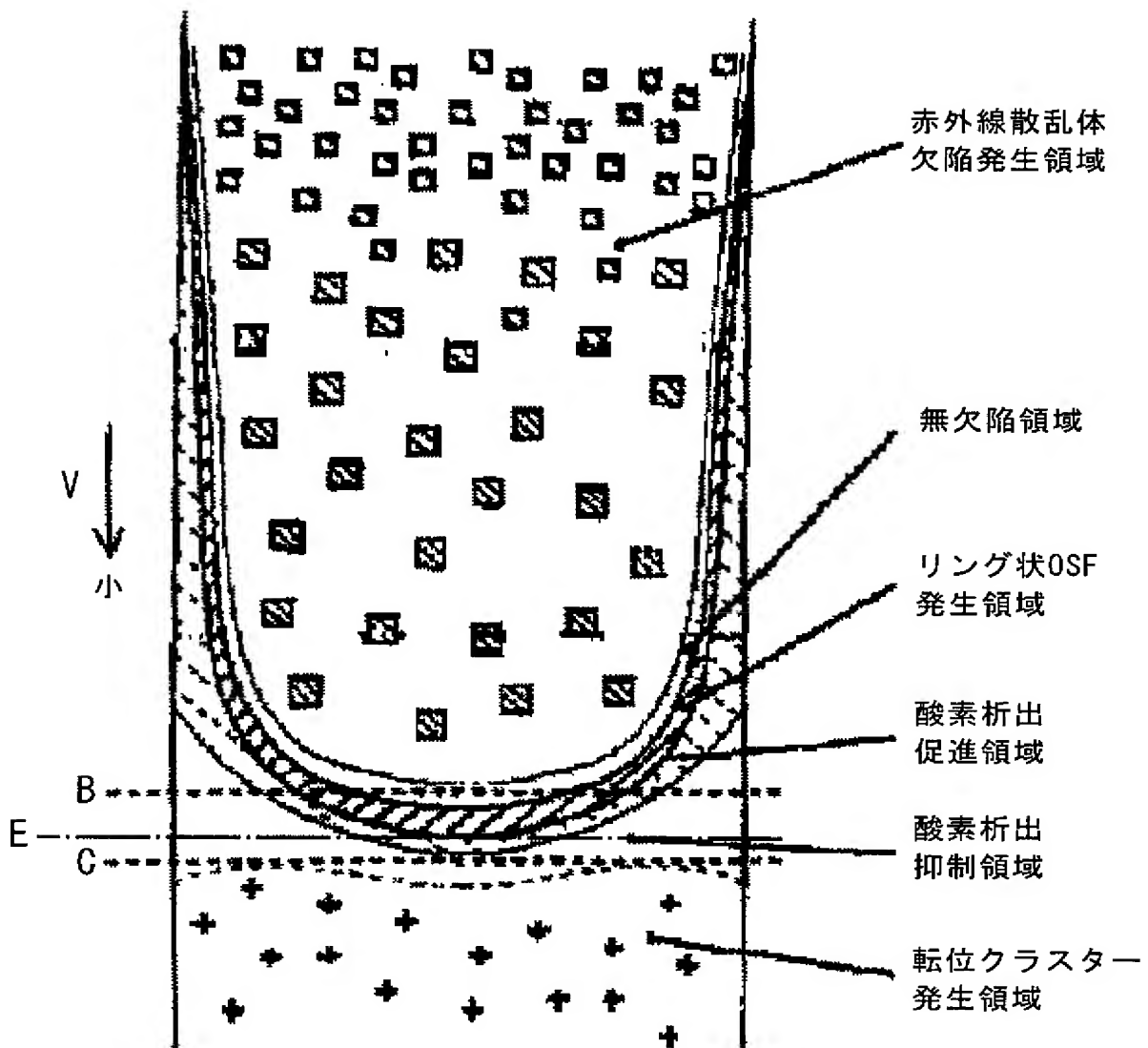
1 坩堝    1 a 石英坩堝    1 b 黒鉛坩堝    2 ヒータ    3 原料融液    4 引き上げ軸  
5 シードチャック    6 単結晶    7 熱遮蔽体



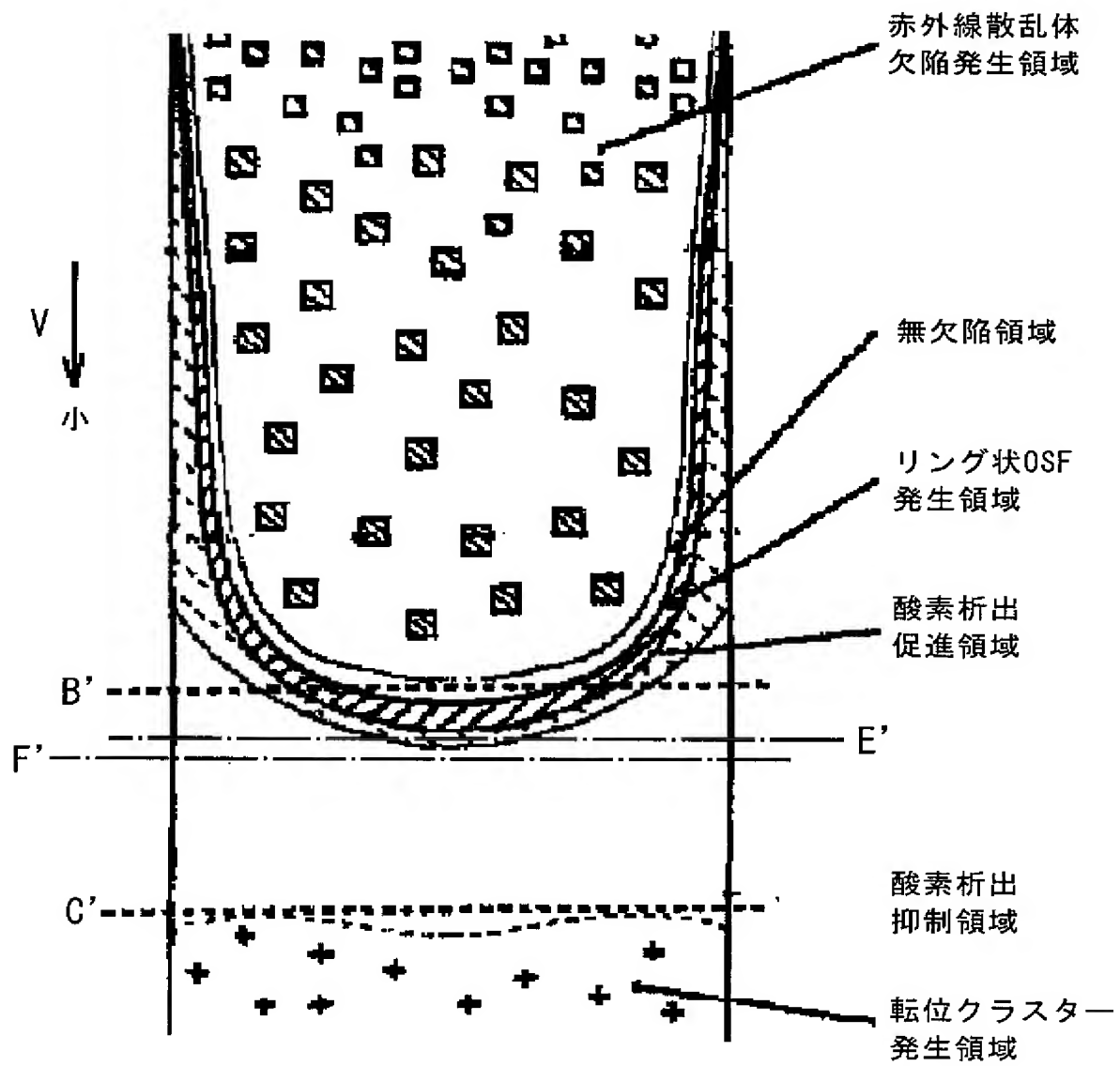
【図 2】



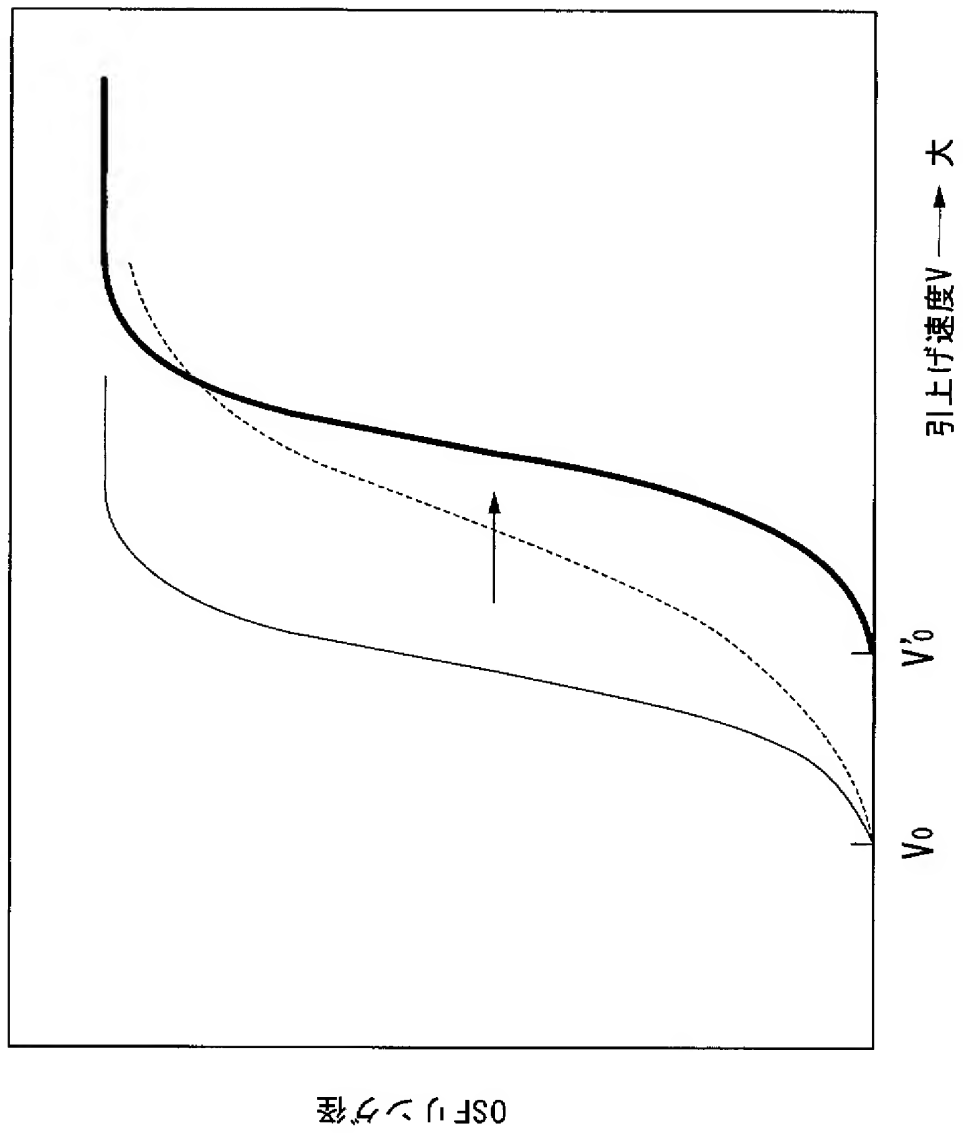
【図 3】

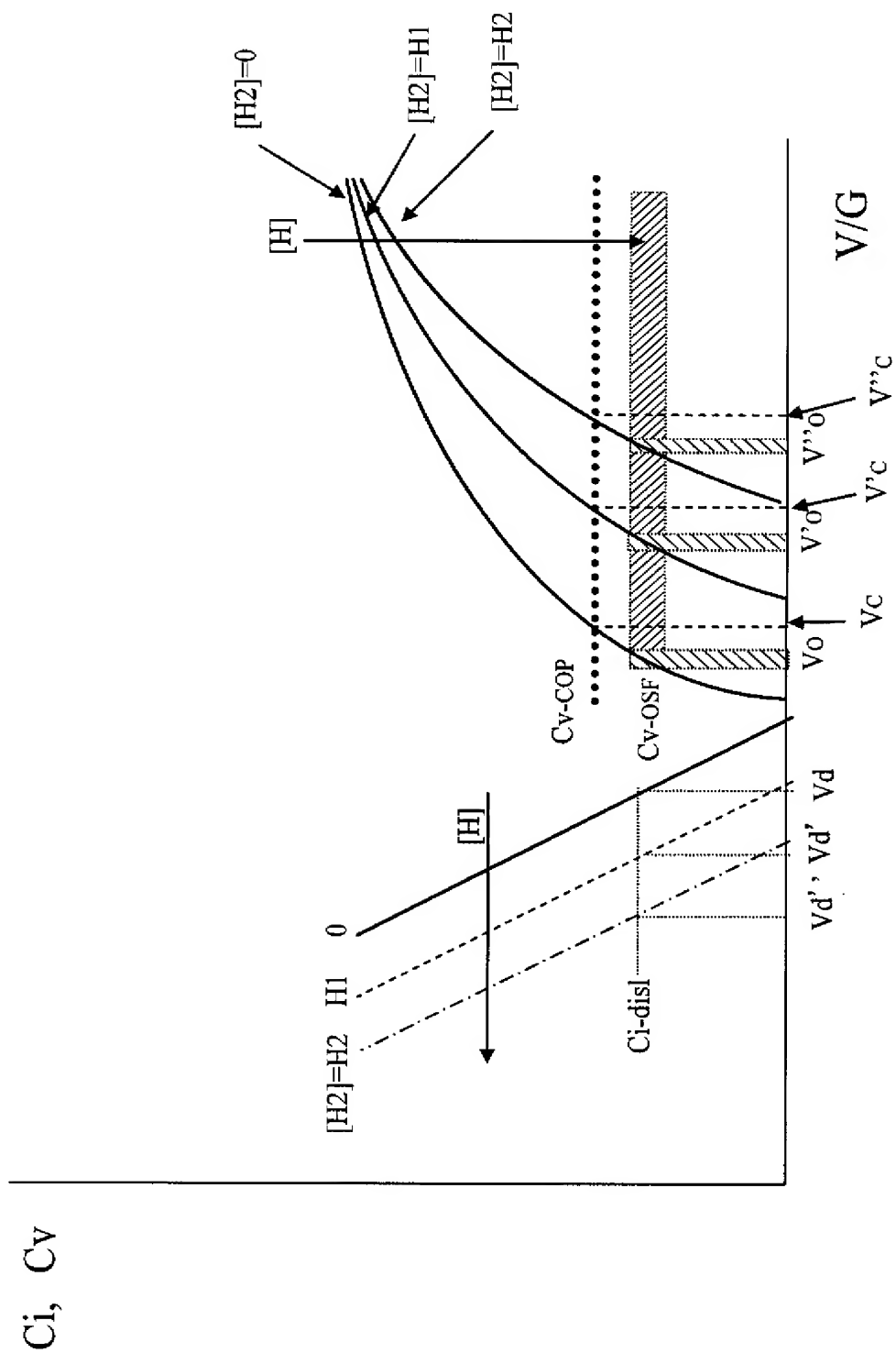


【図 4】

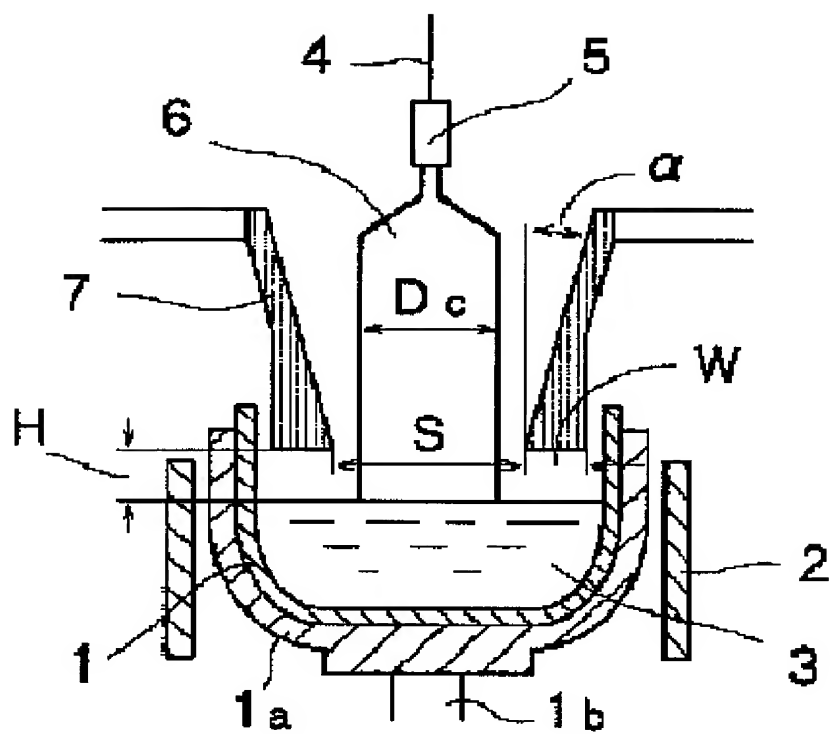


【図 5】

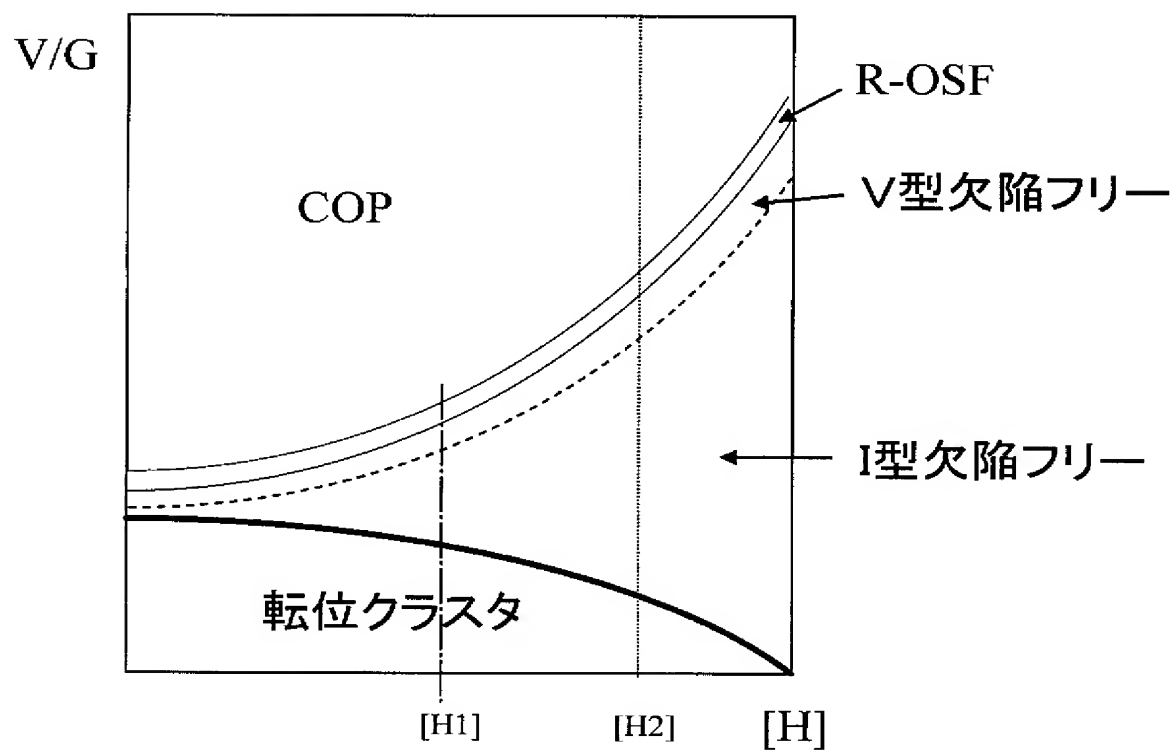




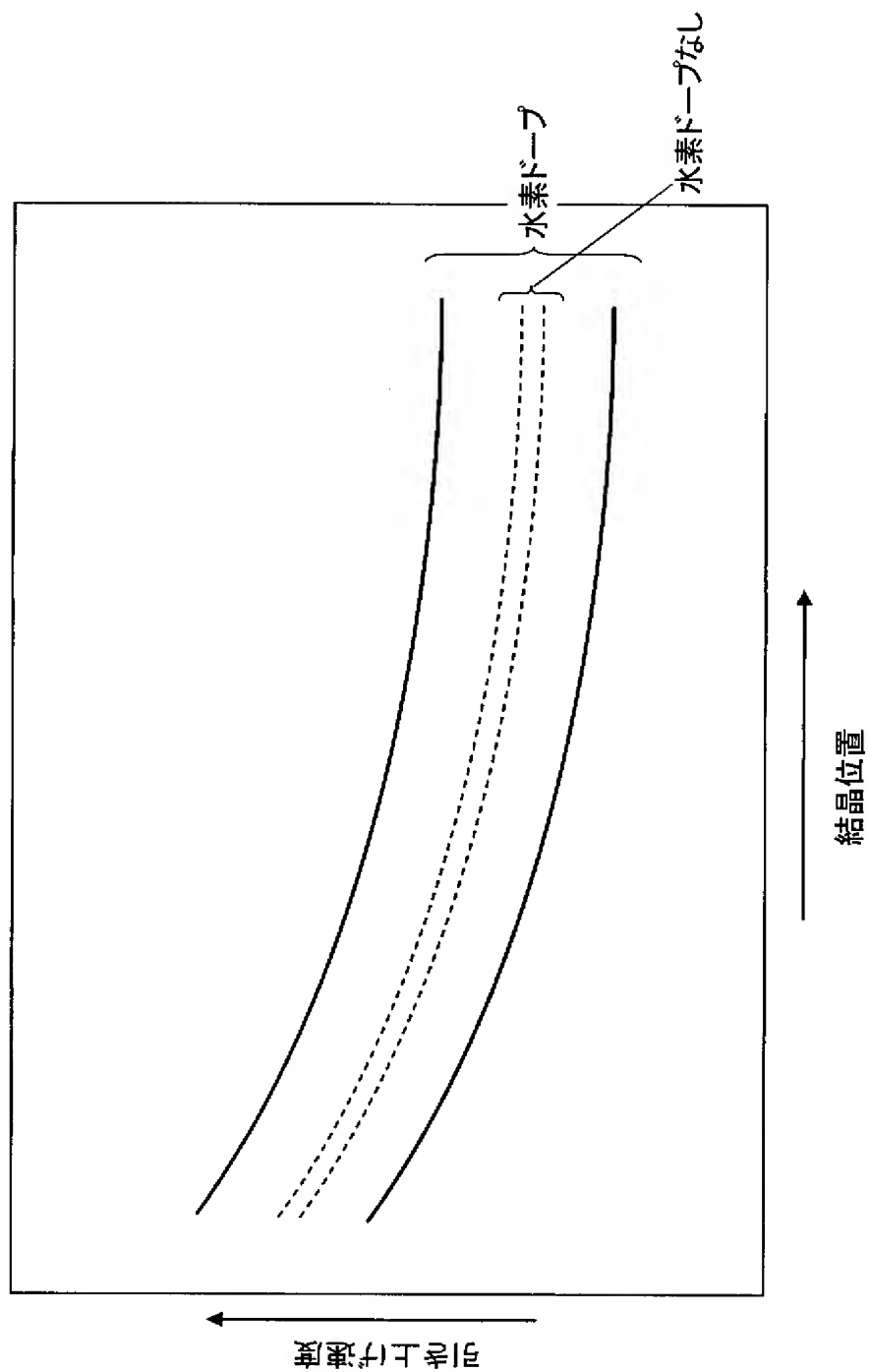
【図 7】

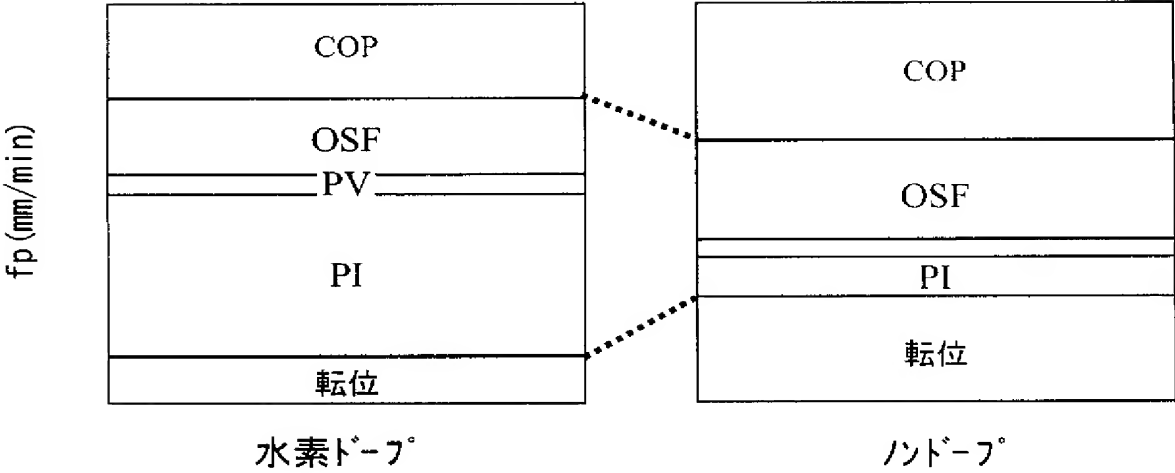


【図 8】



【図 9】







【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 P I 領域からなる G r o w n - i n 欠陥フリー単結晶を生産性よく安定に育成する。

【解決手段】 C Z 法により格子間シリコン優勢領域からなる G r o w n - i n 欠陥フリー単結晶を育成する方法であって、水素を含む不活性雰囲気中でシリコン単結晶を引き上げることにより、結晶径方向全域に C O P および転位クラスタを含まず、かつ、格子間シリコン優勢領域の単結晶を引き上げ可能な P I 領域引き上げ速度の範囲を拡大して、この拡大された P I 領域引き上げ速度範囲の引き上げ速度で引き上げることにより、単結晶直胴部を格子間シリコン優勢領域とする。

【選択図】 図 1 1

## 出願人履歴

3 0 2 0 0 6 8 5 4

20020131

新規登録

5 0 0 5 1 3 3 3 2

東京都港区芝浦一丁目2番1号

三菱住友シリコン株式会社

3 0 2 0 0 6 8 5 4

20050728

名称変更

5 0 0 5 1 3 3 3 2

東京都港区芝浦一丁目2番1号

株式会社SUMCO